

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



CONFÉDÉRATION SUISSE

BUREAU FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Classification Internationale: H 01 m 27/02

Numéro de la demande: 15767/69  
Date de dépôt: 22 octobre 1969, 24 h

Brevet délivré le 15 novembre 1971  
Exposé d'invention publié le 31 décembre 1971

N

## BREVET PRINCIPAL

Compagnie Française de Raffinage, Paris (France)

**Ensemble électrode-électrolyte pour pile à combustible à électrolyte solide fonctionnant à haute température et procédé pour sa fabrication**

Jacques Gillot, Grand Lancy, Bodgan Zega, Genève, et Helmut Tannenberger, Carouge GE, sont mentionnés comme étant les inventeurs

1

L'invention a pour objet un ensemble électrode-électrolyte pour pile à combustible à électrolyte solide fonctionnant à haute température.

L'ensemble électrode-électrolyte selon l'invention est destiné à être utilisé, après adjonction d'une contre-électrode, dans une pile à combustible dans laquelle l'électrolyte est constitué par un oxyde mixte, notamment la zircone stabilisée, conducteur d'ions d'oxygène à haute température.

Dans une telle pile, il est très avantageux que l'électrolyte solide soit sous la forme d'une couche étanche ayant une épaisseur de l'ordre de quelques microns. Un procédé permettant le dépôt d'une telle couche sur la surface d'un support est décrit dans le brevet suisse no. 491 509. Ce procédé consiste à déposer l'électrolyte par vaporisation sous vide par bombardement électronique et condensation sur le support. Or, bien que ce procédé permette de déposer une telle couche étanche d'électrolyte sur un substrat poreux ou non, il a été constaté que l'on obtient les meilleurs résultats en effectuant le dépôt sur un substrat non poreux.

D'autre part, il est nécessaire que la couche d'électrolyte soit sur un substrat poreux afin de permettre au gaz combustible ou comburant d'arriver au contact de l'électrolyte et, si le substrat fait partie de l'électrode du côté du combustible, pour permettre aussi l'évacuation des produits de combustion. Le problème technique à résoudre afin d'obtenir un ensemble électrode-électrolyte dans lequel l'électrolyte est sous la forme d'une couche étanche très mince, déposée par vaporisation sous vide et condensation sur un substrat poreux, est donc le suivant: comment obtenir une couche d'électrolyte de très faible épaisseur (1 à 30 microns) tout en ayant une porosité du support suffisante (5 à 30 microns) pour une bonne circulation des gaz.

L'ensemble électrode-électrolyte selon l'invention répond aux exigences apparemment contradictoires

2

mentionnées plus haut et présente une structure optimale en vue de son utilisation dans une pile à combustible. Cet ensemble par le fait qu'il comprend un support poreux à pores grossiers, dont l'une des faces est recouverte par une couche de matière conductrice électronique à pores fins, recouverte elle-même d'une couche d'électrolyte solide étanche.

De préférence, on utilisera un support poreux ayant une épaisseur de l'ordre de 0,1 à 0,5 mm et de pores de dimensions de l'ordre de 5 à 30 microns. La matière conductrice électronique à pores fins est, de préférence, une couche métallique finement poreuse ayant de préférence, une épaisseur de l'ordre de 1 à 50 microns et dont les pores ont, de préférence, entre 0,1 et 5 microns. La couche d'électrolyte a, comme il a été dit plus haut, de préférence, entre 1 et 30 microns d'épaisseur. Dans le cas où le support poreux est conducteur de l'électricité, il fera partie de l'électrode. Dans le cas où ce support n'est pas conducteur de l'électricité, c'est la couche de matière conductrice électronique à pores fins qui fonctionne comme électrode. Les pores du support peuvent être revêtus par une substance conductrice qui permet d'établir un contact électrique, à travers le support, avec la couche métallique mince. Dans le cas où le support poreux est constitué par une matière isolante, de préférence une céramique, la couche conductrice électronique finement poreuse a, de préférence, une conductivité électrique latérale élevée.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication de l'ensemble électrode-électrolyte défini ci-dessus. Ce procédé est caractérisé par le fait que l'on bouche les pores d'un support poreux, à porosité grossière, au moins au voisinage de l'une de ses surfaces extérieures, au moyen d'une matière solide, susceptible d'être, par la suite, éliminée sans modification du support, que l'on enlève l'excès de cette matière de façon à rendre lisse la surface ainsi traitée, que l'on dépose sur cette surface lisse une couche intermédiaire

d'une matière à grains fins comportant au moins deux substances chimiques distinctes et formant au moins une phase conductrice électronique dont au moins l'un des constituants peut être éliminé tout en laissant au moins un autre constituant inaltéré, que l'on dépose sur cette dernière couche une couche d'électrolyte solide et que l'on élimine successivement la matière bouchant les pores du support et le constituant éliminable de la couche intermédiaire afin d'obtenir une couche poreuse conductrice électronique ayant des pores nettement plus petits que ceux du support.

Le dessin annexé illustre, schématiquement et à titre d'exemple, le procédé de fabrication d'un ensemble électrode-électrolyte selon l'invention:

La fig. 1 est une vue en coupe du support poreux tel qu'il se présente avant la mise en oeuvre du procédé.

La fig. 2 est une vue en coupe du support après bouchage de ses pores au voisinage de sa surface.

La fig. 3 est une vue en coupe, à échelle agrandie, par rapport à la fig. 2, du support après l'opération consistant à éliminer la matière en excès pour rendre lisse la surface du support dont les pores ont été bouchés.

La fig. 4 est une vue en coupe du support, après dépôt de la couche intermédiaire mince sur sa surface.

La fig. 5 est une vue, en coupe, de l'ensemble obtenu après dépôt de la couche d'électrolyte.

La fig. 6 est une vue, en coupe, à échelle agrandie, de l'ensemble représenté à la fig. 5, mais après élimination de la matière de bouchage des pores du support et des éléments éliminables de la couche mince intermédiaire entre le support poreux et l'électrolyte.

La fig. 7 est une vue, en coupe, d'une pile à combustible élémentaire obtenue en déposant une couche métallique poreuse formant contre-électrode, sur la surface libre de l'électrolyte qui fait partie de l'ensemble représenté à la fig. 6.

La fig. 8 est une vue, en coupe, d'une pile élémentaire conforme à celle qui est représentée à la fig. 7 mais ayant une forme tubulaire.

Le support poreux, représenté à la fig. 1, est en l'occurrence en acier ferritique de structure granuleuse formée de grains 2. L'épaisseur de ce support pourra varier suivant sa nature et ses propriétés de résistance mécanique. En l'occurrence, l'épaisseur est 200 microns. Les pores ont une dimension moyenne de 30 microns. La structure de ce support est telle que les pores communiquent et permettent facilement le libre passage d'un gaz de part en part du support.

Comme matière du support poreux à porosité grossière, on pourra utiliser toute matière conductrice de l'électricité ou non, compatible avec le combustible et les produits de combustion, même aux températures élevées auxquelles fonctionne la pile. L'acier ferritique présente un avantage du fait que son coefficient de dilatation thermique est compris entre  $11 \text{ et } 13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . On peut aussi utiliser le nickel fritté. Comme

matière non conductrice, on peut utiliser une céramique, en particulier la zircone stabilisée.

La fig. 2 montre les grains 2 du support 1 et la matière de bouchage 3, en l'occurrence de la cire, qui pénètre partiellement à l'intérieur du support 2 et forme une couche d'une certaine épaisseur (par exemple 10 microns) qui recouvre la surface du support 1. La matière de bouchage 3 pourrait boucher aussi la totalité des pores du support 1.

La fig. 3 montre que, après avoir enlevé l'excès de matière 3, la surface du support 1 est à peu près lisse, des grains 2 venant affleurer cette surface, séparés par la matière 3.

Comme matière 3 de bouchage, on peut utiliser toute substance susceptible d'être éliminée sans modification du support. Parmi les modes d'élimination que l'on peut envisager et qui dépendent évidemment de la nature de la substance utilisée, on peut citer les suivants: fusion, volatilisation, mise en solution et attaque chimique. Ainsi, on pourra, par exemple, employer des métaux à bas points de fusion et/ou facilement attaquables tels que l'aluminium et le zinc, des substances organiques, telles que la cire et la paraffine, des sels volatils et/ou solubles, tels que le chlorure de sodium, etc.

Selon la variante représentée aux fig. 4 et 6, la couche 4 est formée de deux phases cristallines distribuées de manière homogène sous forme d'une phase non éliminable 5 et d'une phase éliminable 6. Les phases 5 et 6 sont distribuées sous forme divisée, par exemple sous forme de grains ayant des dimensions nettement inférieures à celles des pores du support 1, par exemple 0,1 à 5 microns. L'épaisseur totale de la couche 4 doit être nettement inférieure à celle du support 1, par exemple 10 microns.

Selon un premier mode de mise en oeuvre du procédé, la matière qui constitue la couche mince que l'on dépose sur la surface lisse obtenue en polissant la surface du support après en avoir bouché les pores, est composée de deux phases distinctes dont l'une est attaquable chimiquement par un liquide corrosif, par exemple une solution concentrée de soude, alors que l'autre phase reste inattaquée dans les conditions requises pour dissoudre la première.

Selon un deuxième mode de mise en oeuvre du procédé, la matière qui constitue la couche intermédiaire 4 est composée de deux phases cristallines dont l'une est volatile dans des conditions de température et de pression dans lesquelles l'autre phase ne se volatilise pas.

Ce sera par exemple le cas avec des phases cristallines composées de nickel et de certains autres éléments chimiques notamment les suivants: Mg, Zn, As, Sb, Se, Te, Ag.

On peut, notamment, former les deux phases suivantes:  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  et  $\text{MgNi}_2$  dont la première est volatile dans des conditions telles que la seconde le n'est pas. On peut également former au moins deux des phases suivantes:  $\text{NiZn}$ ,  $\text{NiZn}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Zn}_2$ , et  $\text{NiZn}_8$  dont la volatilité croît dans l'ordre de la liste. Le nickel et les halogénures de métal alcalin conviennent également très bien selon ce mode de mise en oeuvre.

Selon un troisième mode de mise en oeuvre du procédé, la matière qui constitue la couche mince est composée non plus de plusieurs phases mais d'une seule phase homogène à basse température, décomposable par traitement thermique, en une phase métal-

lique conductrice et une phase éliminable par volatilisation, mise en solution, attaque chimique ou fusion.

Selon un quatrième mode de mise en oeuvre, la matière qui constitue la couche mince est composée de deux phases dont l'une est soluble dans un liquide qui ne dissout pas la première. Ce sera le cas, en général, avec les métaux et les halogénures de métaux alcalins, et, en particulier, avec le nickel et le fluorure ou le chlorure de sodium ou de potassium.

Pour déposer la couche 4, on peut avoir recours à toute technique connue appropriée, par exemple au procédé qui consiste à évaporer, de manière réglable et contrôlée, les éléments ou les composés chimiques, par exemple le nickel et l'aluminium ou le nickel et le magnésium, ou le nickel et le fluorure de sodium, dans une enceinte sous pression réduite, dans laquelle on place le substrat.

Lors du dépôt de la couche, on peut facilement agir sur la taille des cristaux des phases que l'on dépose en agissant sur la température du substrat. En effet, si l'on effectue le dépôt à température relativement basse, on obtiendra de très petits cristaux et si l'on opère à température élevée, on obtiendra de gros cristaux. Il sera même possible, si on le désire, d'obtenir une variation continue de la taille des cristaux, et de réaliser ainsi une couche ayant un gradient de taille de cristaux, et, finalement, un gradient de dimension des pores en épaisseur.

On peut également agir sur la taille des cristaux après le dépôt de la couche en effectuant un traitement thermique de recuit.

Comme on le voit à la fig. 5, l'ensemble obtenu après l'opération suivante du procédé comporte, en plus des mêmes éléments que l'ensemble représenté à la fig. 4, une couche mince et étanche 7 d'électrolyte solide.

Une telle couche étanche d'électrolyte peut être obtenue, avec une épaisseur de l'ordre de 1 à 30 microns, par le procédé de vaporisation par bombardement électronique sous vide dont il a été question plus haut.

Le traitement thermique de recuit mentionné plus haut sera, de préférence, effectué après le dépôt de la couche d'électrolyte.

Comme on le voit à la fig. 6, l'ensemble obtenu après l'élimination de la matière 3 et de la partie éliminable 6 de la couche intermédiaire 4 ne comporte plus, outre l'électrolyte 7, que les grains 2 du support 1 et la matière 5 de la couche 4 qui est alors devenue finement poreuse.

Après avoir éliminé la matière 3, on soumettra, suivant le mode de mise en oeuvre choisi, la couche 4 au traitement permettant l'obtention de la porosité fine et homogène désirée. Dans le cas du premier mode de mise en oeuvre du procédé, on soumettra la couche 4 à l'action de l'agent chimique sélectif dont il a été question plus haut. Dans le cas du deuxième mode, on éliminera le ou les éléments ou phase(s) éliminables, par exemple la phase 6, par volatilisation, soit en élevant la température de l'ensemble, soit en abaissant la pression, soit les deux.

Dans le cas du troisième mode de mise en oeuvre, on effectuera le traitement thermique approprié pour l'élimination de l'élément éliminable. Selon le quatrième mode de mise en oeuvre, on effectuera la dissolution pure et simple de la phase 6, par exemple dans

l'eau froide ou chaude dans le cas du chlorure de sodium.

Comme on le voit à la fig. 7, il suffira de recouvrir par une contre-électrode 8 la surface de l'électrolyte faisant partie de l'ensemble électrode-électrolyte représenté aux fig. 5 et 6 pour obtenir une pile à combustible à électrolyte solide.

Par exemple, la pile tubulaire représentée à la fig. 8 comporte un support poreux conducteur électrique 1, une couche intermédiaire métallique mince finement poreuse 4, une couche très mince d'électrolyte solide étanche 7 et une contre-électrode 8. Le support 1 métallique forme dans ce cas, avec la couche intermédiaire 4 une électrode de la pile.

## REVENDECATIONS

I. Ensemble électrode-électrolyte pour pile à combustible à électrolyte solide fonctionnant à haute température, caractérisé par le fait qu'il comprend un support poreux à pores grossiers, dont l'une des faces est recouverte par une couche de matière conductrice électronique à pores fins, recouverte elle-même d'une couche d'électrolyte solide étanche.

II. Procédé de fabrication de l'ensemble électrode-électrolyte selon la revendication I, caractérisé par le fait que l'on bouche les pores d'un support poreux, à porosité grossière, au moins au voisinage de l'une de ses surfaces extérieures, au moyen d'une matière solide, susceptible d'être, par la suite, éliminée sans modification du support, que l'on enlève l'excès de cette matière de façon à rendre lisse la surface ainsi traitée, que l'on dépose sur cette surface lisse une couche intermédiaire d'une matière à grains fins comportant au moins deux substances chimiques distinctes et formant au moins une phase conductrice électronique dont au moins l'un des constituants peut être éliminé tout en laissant au moins un autre constituant inaltéré, que l'on dépose sur cette dernière couche, une couche d'électrolyte solide et que l'on élimine successivement la matière bouchant les pores du support et le constituant éliminable de la couche intermédiaire afin d'obtenir une couche poreuse conductrice électronique ayant des pores nettement plus petits que ceux du support.

## SOUS-REVENDECATIONS

1. Ensemble électrode-électrolyte selon la revendication I, caractérisé par le fait que le support poreux est métallique.

2. Ensemble électrode-électrolyte selon la revendication I, caractérisé par le fait que le support poreux est constitué par une matière céramique isolante dont les pores revêtus intérieurement par une mince couche métallique continue de manière à constituer un ensemble conducteur électrique.

3. Ensemble électrode-électrolyte selon la revendication I, caractérisé par le fait que le support poreux est constitué par une matière céramique isolante et que la couche conductrice a une conductivité électrique latérale élevée.

4. Ensemble électrode-électrolyte selon la revendication I, caractérisé par le fait que l'épaisseur de la

couche d'électrolyte solide est comprise entre 0,3 et 30 microns.

5. Ensemble électrode-électrolyte selon la revendication I, caractérisé par le fait que l'épaisseur de la couche de matière conductrice électronique à pores fins est comprise entre 1 et 50 microns et que ses pores ont des dimensions comprises entre 0,1 et 5 microns.

6. Procédé selon la revendication II, caractérisé par le fait que l'on utilise, pour boucher les pores du support, une substance organique fusible au sein du support sans altération de ce dernier.

7. Procédé selon la revendication II, caractérisé par le fait que l'on utilise, pour boucher les pores du support, une substance éliminable par attaque chimique, sans altération du support.

8. Procédé selon la revendication II, caractérisé par le fait que l'on utilise, pour boucher les pores du support, une substance éliminable par volatilisation, sans altération du support.

9. Procédé selon la revendication II, caractérisé par le fait que l'on utilise pour boucher les pores du support, une substance éliminable par mise en solution, sans altération du support.

10. Procédé selon la revendication II, caractérisé par le fait que l'on utilise, pour former la couche intermédiaire, une matière formée de deux phases distinctes dont l'une est attaquant chimiquement par un liquide corrosif, alors que l'autre reste inattaquée dans les mêmes conditions, de façon à laisser, après attaque, une couche poreuse conductrice électronique.

11. Procédé selon la revendication II, caractérisé par le fait que l'on utilise, pour former la couche intermédiaire, une matière formée de deux phases distinctes dont l'une est volatile dans des conditions de tempéra-

ture et de pression dans lesquels l'autre ne se volatilise pas.

12. Procédé selon la revendication II et la sous-revendication 11, caractérisé par le fait que ladite matière est constituée par les deux phases cristallines conductrices suivantes:  $Mg_2$ , Ni et  $MgNi_2$ .

13. Procédé selon la revendication II, caractérisé par le fait que l'on utilise pour former la couche intermédiaire, une matière formée d'une seule phase homogène comportant au moins un élément pouvant s'éliminer par traitement thermique.

14. Procédé selon la revendication II, caractérisé par le fait que l'on utilise, pour former la couche intermédiaire, une matière formée de deux phases distinctes dont l'une est soluble dans un liquide que ne dissout pas l'autre.

15. Procédé selon la revendication II et la sous-revendication 14, caractérisé par le fait que ladite matière est constituée par un mélange de cristaux de nickel et de cristaux d'au moins un halogénure de métal alcalin.

16. Procédé selon la revendication II, caractérisé par le fait que l'on utilise, pour former la couche intermédiaire, une matière formée d'une phase homogène à basse température, décomposable par traitement thermique et une phase métallique conductrice et une phase éliminable par volatilisation, mise en solution, attaque chimique ou fusion.

17. Procédé selon la revendication II, caractérisé par le fait que l'on dépose la couche intermédiaire par vaporisation-condensation sous vide.

18. Procédé selon la revendication II, caractérisé par le fait que l'on dépose l'électrolyte solide par vaporisation par bombardement électronique sous vide et condensation subséquente.

Compagnie Française de Raffinage  
Mandataire: Milorad Vimic, Carouge-Genève

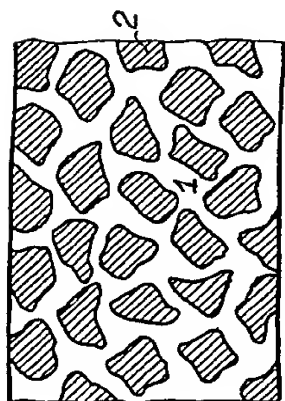


FIG. 1

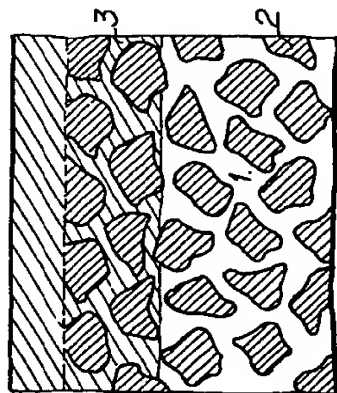


FIG. 2

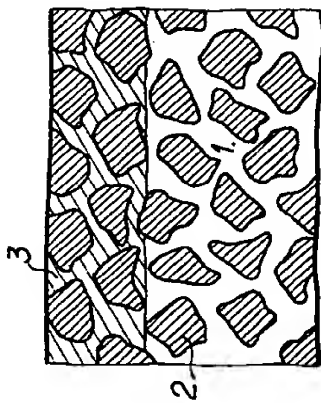


FIG. 3

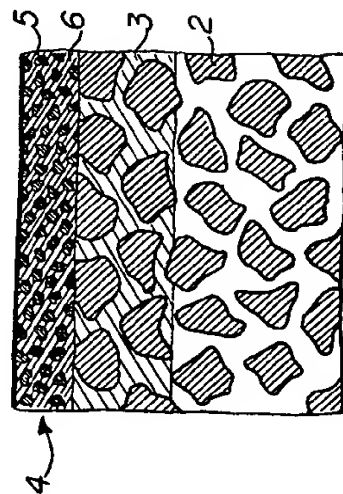


FIG. 4

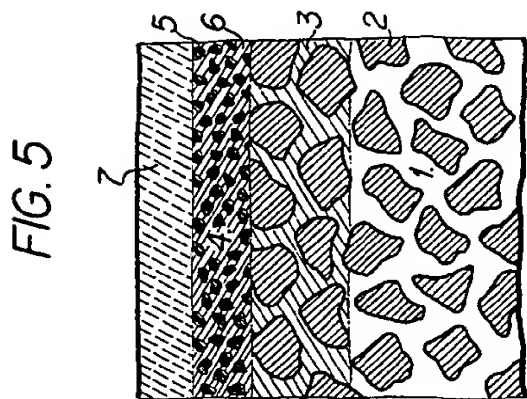


FIG. 5

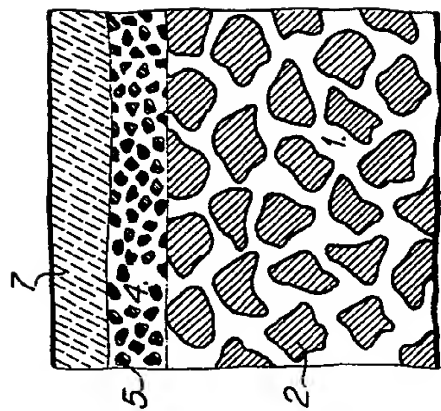


FIG. 6

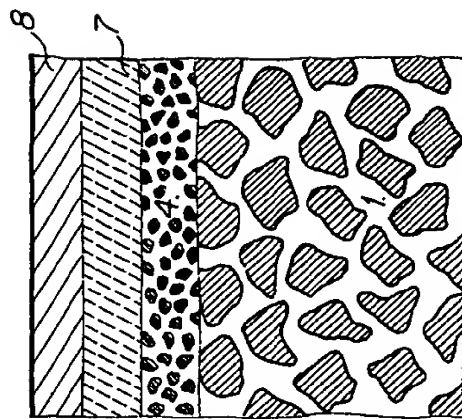


FIG. 7

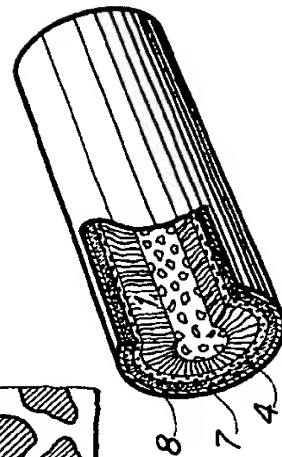


FIG. 8

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**